

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036524

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B65D 65/40
C08K 5/24
C08L 23/00
C08L 25/00
C08L 27/02
C08L 29/14
C08L101/00

(21)Application number : 08-200338

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 30.07.1996

(72)Inventor : SUGIYAMA KUNIYUKI

(54) PACKAGING MATERIAL AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a packaging material capable of trapping aldehydes generated from a resin in the package and reducing the irritant smell in the opening of the package.

SOLUTION: This packaging material for packaging a resin generating aldehydes is composed of a resin composition containing (A) a thermoplastic resin and (B) a compound having hydrazino group and/or hydrazono group. The aldehyde-generating resin is e.g. polyoxymethylene resin, phenolic resin and aminoaldehyde resin. The resin A is e.g. an olefin resin, a styrene resin, an ester resin, an amide resin and a urethane resin and the compound B is e.g. an alkylhydrazine, an aryl-hydrazine, a hydrazide and a hydrazone. The amount of the compound B is 0.005-2.5 pts.wt. in terms of the weight of one hydrazino group or hydrazono group based on 100 pts.wt. of the resin A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-11260

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.06.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Packaging formed with the thermoplastics constituent which is packaging for packing up the resin which generates an aldehyde, and contains (A) thermoplastics and the compound which has (B) hydrazino radical or a hydrazono group.

[Claim 2] Packaging according to claim 1 as which the resin which generates an aldehyde was chosen from polyoxymethylene system resin, a polyvinyl acetal, phenol resin, and amino aldehyde system resin and which is a kind at least.

[Claim 3] Packaging according to claim 1 whose resin which generates an aldehyde is thermoplastics.

[Claim 4] Packaging according to claim 1 whose thermoplastics (A) is resin which has film forming performance.

[Claim 5] Packaging according to claim 1 or 4 as which thermoplastics (A) was chosen from olefin system resin, halogen content vinyl system resin, styrene resin, ester system resin, amide system resin, and urethane system resin and which is a kind at least.

[Claim 6] Packaging according to claim 1 as which the compound (B) was chosen from alkyl hydrazines, aryl hydrazines, hydrazides, and hydrazones and which is a kind at least.

[Claim 7] Packaging according to claim 1 the content of a compound (B) converts into the weight per a hydrazino radical or hydrazono group, and is [packaging] the 0.005 – 2.5 weight section to the (Thermoplastics A) 100 weight section.

[Claim 8] Operation of packaging according to claim 1 which holds the resin pellet which generates an aldehyde, or its Plastic solid in packaging.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to packaging and its operation.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyoxymethylene resin is resin obtained by carrying out the polymerization of cyclic ether, the annular formal, etc. to formaldehyde, the trioxane which is the annular oligomer, or a trioxane, and is widely used as an engineering plastic which has the outstanding mechanical property, abrasion resistance (for example, tensile strength, creep resistance, etc.), fatigue resistance, solvent resistance, etc. However, heat, light, oxygen, etc. deteriorate, depolymerize and decompose and polyoxymethylene resin has a possibility of generating formaldehyde gas with an irritating odor. This gas not only has an adverse effect on authorized personnel, but has the problem of reducing the property of mold goods, and control of formaldehyde gas is desired.

[0003] Conventionally, many attempts which control generation of the formaldehyde by the pyrolysis (depolymerization) of polyoxymethylene resin are performed, for example, addition of the stabilizing treatment by esterification of the end group of resin, an antioxidant, and other thermostabilizers etc. is performed. A hydrazide compound is blended with polyoxymethylene resin and the approach of controlling the aldehyde generated from resin is proposed by JP, 4-345648, A. However, it is hard to avoid the very small decomposition in the kneading process in a kneading machine, or the forming cycle in various making machines, and a polyoxymethylene resin pellet or its mold goods will make the formaldehyde gas of a minute amount generate, by the time the temperature falls and solidifies. Therefore, if it is not fully cooled but a majority of said resin pellet or its mold goods is put in a container in the condition that temperature is still high, formaldehyde will be full in a container and an irritating odor will be given to authorized personnel at the time of opening. Therefore, although the measures of forming an air hole in a container were taken, the treatment reduces container reinforcement while it is complicated and expense increases. Moreover, if an air hole is formed in a container, in order to spoil the waterproofness of a container etc., storage of the resin which generates formaldehyde, and mode of transportation are restrained. Such a thing has a possibility that it may be generated also when loading to the hold which becomes an elevated temperature, and a marine vessel etc. conveys or it keeps for example, a polyoxymethylene resin pellet or its mold goods under an elevated temperature.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is to offer packaging which can remove effectively the aldehyde generated from resin, and its operation. Other objects of this invention reduce the aldehyde concentration in a sealing bag or a container, and are to offer packaging which can control the irritating odor at the time of opening, and its operation.

[0005]

[Means for Solving the Problem] When the resin constituent which contains the compound which has aldehyde trap ability as packaging for packing up the resin which generates an aldehyde as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain said object was used, this invention persons found out that the aldehyde smell in packing could be reduced, and completed this invention.

[0006] That is, packaging of this invention is packaging formed with the thermoplastics constituent containing (A) thermoplastics and the compound which has (B) hydrazino radical or a hydrazono group. For example, polyoxymethylene system resin, a polyvinyl acetal, phenol resin, amino aldehyde system resin, etc. are contained in the resin which generates an aldehyde. For example, olefin system resin, halogen content vinyl system resin, styrene resin, ester system resin, amide system resin, urethane system resin, etc. are contained in thermoplastics (A). For example, alkyl hydrazines, aryl hydrazines, hydrazides, and hydrazones are contained in the compound (B) which has a hydrazino radical or a hydrazono group. Moreover, this invention relates also to

the operation of packaging which holds the resin which generates an aldehyde in packaging.

[0007]

[Embodiment of the Invention] Below, the constituent of packaging of this invention is explained at a detail.

[0008] The resin which uses as a raw material aromatic aldehyde, such as aliphatic series aldehydes, such as the resin which generates an aldehyde according to an operation of heat, light, oxygen, an acid, alkali, water, etc., etc., for example, formaldehyde, (formalin), and an acetaldehyde, and a benzaldehyde, is contained in the resin which generates a [resin which generates aldehyde] aldehyde. As such resin, thermoplastics (for example, [amino aldehyde system resin,] and thermosetting resin [, for example, phenol resin, (for example, a novolak mold, resol mold phenol resin, etc.), such as polyoxymethylene system resin, such as a polyoxymethylene homopolymer or a copolymer, and polyvinyl acetals (for example, a polyvinyl formal, a polyvinyl butyral, etc.), etc.] (for example, a urea resin, benzoguanamine resin, melamine resin, etc.) etc.) is mentioned. In order to present thermoplastics, pelletizing especially according [polyoxymethylene system resin etc.] to heating melting, shaping, etc. among these resin and to raise productivity, there is the need of packing up with the condition that temperature is high. However, if it packs up with the condition that the temperature of a resin pellet or mold goods is high, as mentioned above, generation of an aldehyde will pose a problem. Therefore, packaging of this invention is applied suitable for thermoplastics, especially polyoxymethylene system resin. the resin which generates said aldehyde — a kind — or two or more sorts are combined, and it may be used, and additives, such as stabilizers, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a thermostabilizer, an antistatic agent, a coloring agent, lubricant, a flame retarder, and a bulking agent, may be included.

[0009] Polyoxymethylene system resin is a high molecular compound which contains an oxy-methylene group ($-\text{CH}_2\text{O}-$) as a configuration unit, for example, the polymerization of cyclic ether, such as aldehydes [, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and an acetaldehyde,], trioxane, ethyleneoxide, propylene oxide, 1, and 3-dioxolane, generates it. A polyoxymethylene homopolymer and a polyoxymethylene copolymer are contained in polyoxymethylene system resin. The polyoxymethylene copolymer includes with a carbon number of about two to four oxy-alkylene units (for example, an oxyethylene radical ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), an oxypropylene radical, an oxy-tetramethylen radical, etc.) as a configuration unit preferably about two to six carbon number in many cases in addition to the oxy-methylene group. Stabilizing treatment of the end of polyoxymethylene system resin may be carried out by esterification with carboxylic acids, such as an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid, etc.

[0010] [(A) Thermoplastics] Packaging for packing up the resin which generates said aldehyde consists of thermoplastics (A) and a compound (B) which has a hydrazino radical or a hydrazono group. The resin of thermoplastics (A) which has a moldability, especially film forming performance is desirable. The copolymer which contains the constituent of cellulose types, such as for example, olefin system resin, halogen content vinyl system resin, styrene resin, ester system resin, amide system resin, urethane system resin, acrylic resin, a polyether, a polycarbonate, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, polyamidoimide, polyimide, polysulfone, polyether sulphone, a polyether ether ketone, a polyether ketone, a polyphenylene sulfide, and cellophane, an elastomer, natural rubber, rubber hydrochlorides, or these polymers as a configuration unit is mentioned to such resin. If thermoplastics (A) has film forming performance, you may have not only the shape of a straight chain but branched chain structure and the structure of cross linkage, and especially gestalten (for example, random, a block, a graft, etc.), a copolymerization presentation rate, etc. of a degree of cross linking and copolymerization will not be restricted a degree of polymerization and whenever [branching].

[0011] Among said thermoplastics (A), more specifically to olefin system resin for example, independent or copolymer [of alpha olefins, such as ethylene, a propylene, a butene, the 3-methylbutene -1, and 4-methyl pentene -1, — for example Polyethylene (a low consistency, semi-gross density, high density, straight chain-like low density polyethylene), Polypropylene, polybutene, Pori (3-methylbutene -1), Pori (4-methyl pentene -1),], such as ethylene propylene rubber; Said alpha olefin and other copolymerization nature monomers (For example, a copolymer with a vinyl chloride, vinyl acetate, an acrylic monomer, etc.), or its derivative for example, an ethylene-vinyl chloride copolymer and a propylene-vinyl chloride copolymer — Olefin-halogen content vinyl copolymers, such as a chlorination propylene-vinyl chloride copolymer, An ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-vinylalcohol copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, etc.; halogen content olefine resin (for example, chlorinated polyethylene, chlorination polypropylene, bromination polyethylene, etc.) etc. is contained.

[0012] To halogen content vinyl system resin, for example, a vinyl chloride, vinyl bromide, Independent or the copolymer of halogen content vinyl monomers, such as vinyl fluoride and a vinylidene chloride for example, the Pori polyvinyl chloride, Pori vinyl bromide, and vinyl fluoride and a polyvinylidene chloride — Vinyl chloride-vinylidene-chloride copolymer etc.; A halogen content vinyl monomer and other copolymerization nature monomers (copolymer [for example,] with vinyl acetate, butadiene, isoprene, styrene system monomer, acrylic monomer, maleic anhydride, etc.) [— for example A vinyl chloride-vinylidene-chloride-vinyl acetate copolymer,

a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, A vinyl chloride-butadiene copolymer, a vinyl chloride-isoprene copolymer, Halogen content vinyl-styrene copolymers, such as a vinyl chloride-styrene copolymer, Halogen content vinyl-styrene-acrylic copolymers, such as a vinyl chloride-styrene-(meta) acrylonitrile copolymer, Halogen content vinyl-acrylic copolymers, such as a vinyl chloride-styrene maleic anhydride copolymer, a vinyl chloride-acrylonitrile copolymer, and a vinyl chloride-(meta) acrylic ester copolymer], such as a vinyl chloride-maleate copolymer, etc. is contained.

[0013] styrene resin — for example, an aromatic series vinyl monomer (styrene and alpha methyl styrene —) Independent or copolymers (for example, polystyrene etc.), such as vinyltoluene; An aromatic series vinyl monomer and other copolymerization nature monomer [(meta) acrylonitrile, (Meta) copolymer [with], such as acrylic monomers, such as acrylic ester, and a maleic anhydride,] [— for example]; rubber denaturation styrene system copolymers [, such as acrylic monomer-styrene copolymers, such as an acrylonitrile styrene copolymer (AS resin) and an acrylic ester (meta)-styrene copolymer,] [— for example A copolymer with styrene, an elastomer (for example, butadiene rubber, acrylic rubber), or a maleic acid for example, Butadiene Styrene (BS resin) and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS plastics) — (Meta) acrylic monomer-Butadiene Styrene, such as acrylic ester-Butadiene Styrene, etc. — etc. —] etc. is contained.

[0014] The main polyester system copolymer repeatedly made into a unit, polyarylate, a polyester elastomer, etc. are contained in ester system resin in for example, poly C 2-6 alkylene terephthalate (for example, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc.), poly C 2-6 alkylene naphthalate (for example, polyethylenenaphthalate, polybutylene naphthalate, etc.), C2-6 alkylene terephthalate, or C2-6 alkylene naphthalate. Polyamides, such as a polyamide 6, a polyamide 66, a polyamide 11, a polyamide 12, a polyamide 46, a polyamide 610, and a polyamide 612, a polyamide elastomer, etc. are contained in amide system resin. Polyurethane, a polyurethane elastomer, etc. are contained in urethane system resin. For example, Pori (meta) acrylonitrile, Pori (meta) acrylic ester (for example, Pori (meta) acrylic-acid C1-10 alkyl ester, such as methyl methacrylate and polyacrylic acid ethyl), etc. are contained in acrylic resin, and for example, poly C 2-6 alkylene oxide (for example, polyethylene oxide etc.), polyphenylene ether, etc. are contained in a polyether.

[0015] Urethane system resin, such as amide system resin, such as ester system resin, such as styrene resin, such as halogen content vinyl system resin, such as olefin system resin, such as polyethylene and polypropylene, and a polyvinyl chloride, polystyrene, and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS plastics), polyethylene terephthalate, and polybutylene terephthalate, a polyamide 6, a polyamide 66, a polyamide 11, and a polyamide 12, and polyurethane, etc. is contained in desirable thermoplastics (A).

[0016] these thermoplastics (A) — a kind — or two or more sorts can be combined and it can use. Moreover, thermoplastics may contain additives, such as stabilizers, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a thermosabilizer, a plasticizer, a release agent, an antistatic agent, a coloring agent, lubricant, a flame retarder, a bulking agent, and a foaming agent.

[0017] If the resin which generates an aldehyde is packed up using packaging formed with the thermoplastics constituent containing the compound (B) which has a [compound which has (B) hydrazino radical or hydrazono group] hydrazino radical, or a hydrazono group Even if resin generates an aldehyde under a sealing environment and within packing, probably because it carries out [said compound (B), (a scavenger only being called hereafter), and] the trap of the aldehyde, the aldehyde smell at the time of opening can be reduced remarkably. To the compound (B) which has a hydrazino radical or a hydrazono group For example, hydrazine or its derivative [, for example, alkyl hydrazines (For example, C1-10 alkyl hydrazines, such as methylhydrazine, dimethylhydrazine, and an ethyl hydrazine), Aryl hydrazines (for example, C6-14 aryl hydrazines, such as hydrazinobenzene and hydrazino toluene)], such as hydrazino carboxylic acids (for example, a cull BAJIN acid, a hydrazino acetic acid, alpha-hydrazino propionic acid, alpha-hydrazino isobutyric acid, a hydrazino benzoic acid, etc.), hydrazides, and hydrazones, is contained. The reaction of a hydrazine and iodation alkyl etc. generates an alkyl hydrazine. An aryl hydrazine returns the diazonium salt of aromatic hydrocarbon with tin chloride, a hydrochloric acid, etc., and is obtained. Hydrazino carboxylic acids return for example, an isonitro amino carboxylic acid by sodium amalgam etc., and it is obtained.

[0018] For example, monocarboxylic acid mono-hydrazides, polycarboxylic acid monochrome, or the poly hydrazides are contained in hydrazides. C7-15 aromatic-series monocarboxylic acid mono-hydrazides, such as C2-18 aliphatic-series monocarboxylic acid mono-hydrazides, such as for example, acetic-acid hydrazide, propionic-acid hydrazide, butanoic acid hydrazide, palmitic-acid hydrazide, and stearin acid hydrazide, and benzoic-acid hydrazide, etc. are contained in monocarboxylic acid mono-hydrazides. To polycarboxylic acid monochrome or the poly hydrazides For example, oxalic acid monochrome or dihydrazide, malonic-acid monochrome, or dihydrazide, Succinic-acid monochrome or dihydrazide, glutaric-acid monochrome, or dihydrazide, Adipic-acid monochrome or dihydrazide, pentamethylene dicarboxylic acid monochrome, or dihydrazide, Suberic-acid monochrome or dihydrazide, sebacic-acid monochrome, or dihydrazide, Dodecane

diacid monochrome or dihydrazide, tetradecane JIOIKKU acid monochrome, or dihydrazide, C2-40 saturation aliphatic series polycarboxylic acid monochrome or poly hydrazides (preferably C2-18 aliphatic-series polycarboxylic acid monochrome or poly hydrazide), such as OKISAJI valeric-acid monochrome or dihydrazide, dimer acid monochrome, or dihydrazide; Maleic-acid monochrome or dihydrazide, Partial saturation aliphatic series polycarboxylic acid monochrome or poly hydrazides, such as fumaric-acid monochrome or dihydrazide, itaconic-acid monochrome, or dihydrazide; Phthalic-acid monochrome or dihydrazide, Isophthalic acid monochrome or dihydrazide, terephthalic-acid monochrome, or dihydrazide, C8-15 aromatic-polycarboxylic-acids monochrome or poly hydrazides, such as chloro hexyl dicarboxylic acid monochrome or dihydrazide, naphthalene dicarboxylic acid monochrome, or dihydrazide, The copolymer [for example, an acrylamide (meta)-(meta) acrylic-acid hydrazide copolymer] etc. which has the Pori (meta) acrylic-acid hydrazide and an acrylic-acid (meta) hydrazide unit is contained. The reaction of the reaction of monochrome, polycarboxylic acid, or its derivatives (for example, C1-4 alkyl ester, acid halide, an acid anhydride, etc.) and hydrazine, the Pori (meta) acrylic acid, or its derivative and hydrazines (for example, polyacrylic ester etc.) generates hydrazides. Moreover, the carbo dihydrazide generated by the reaction of carbonic acid and a hydrazine is contained in hydrazides.

[0019] Ketone hydrazones, such as aldehyde hydrazone; acetone hydrazones, such as phenylhydrazone, 2, and 4-dinitro hydrazone, and a benzophenone hydrazone, etc. are contained in hydrazones. The reaction of for example, a carbonium compound (for example, aldehydes and ketones) and a hydrazine generates hydrazones.

[0020] The compounds (B) which have these hydrazino radicals or hydrazono groups may be salts (for example, hydrazine disulfonic acid potassium salt etc.), or may be hydrates (for example, hydrazine monohydrate etc.). Hydrazides, for example, C2-18 aliphatic-series monocarboxylic acid mono-hydrazide, C7-15 aromatic-series monocarboxylic acid mono-hydrazide, C2-18 saturation aliphatic series polycarboxylic acid poly hydrazide, C8-15 aromatic-polycarboxylic-acids poly hydrazide, etc. are contained in a desirable compound (B), and C2-18 saturation aliphatic series dicarboxylic acid dihydrazide and C8-15 aromatic-series dicarboxylic acid dihydrazide are desirable especially. said scavenger (B) — a kind — or two or more sorts may be combined and you may use.

[0021] Even if the content of said scavenger (B) is little, the amount of the aldehyde generated within packing can be reduced. the content of a scavenger — for example, the weight per a hydrazino radical or hydrazono group — converting — the (Thermoplastics A) 100 weight section — receiving — the 0.005 - 2.5 weight section — desirable — the 0.025 - 1.5 weight section — it can choose from the range of 0.04 - 1.25 weight section extent still more preferably. the case of the compound which has two hydrazino radicals or a hydrazono group for example, in a molecule — the (Thermoplastics A) 100 weight section — receiving — 0.01 - 5 weight section — desirable — 0.05 - 3 weight section extent — it can choose from the range of 0.08 - 2.5 weight section extent still more preferably. If many [it is difficult to reduce the amount of the aldehyde which they generated within packing when there were few contents of a scavenger (B) and /too], exudation (bleeding), surface exfoliation, etc. of a scavenger may arise.

[0022] Said thermoplastics (A) and the resin constituent containing a scavenger (B) can be easily prepared by the facility and approach of common use which are generally used as the conventional resin constituent method of preparation. The method of carrying out kneading extrusion with an extruder, carrying out specified quantity mixing, fabricating [prepare the approach of preparing and fabricating a pellet and the pellet with which presentations once differ,] the pellet, and obtaining the mold goods of the object presentation after shaping, after mixing each component of for example, a resin constituent as such a preparation approach, or the approach of teaching 1 of each component or 2 or more directly to a making machine is mentioned. Moreover, it is an approach desirable when performing homogeneity combination of these components to mix a part of resinous principle with components other than this as fine fine particles, and to add.

[0023] The feature of this invention is containing the scavenger (B) in packaging. Therefore, there is also no possibility of there being no possibility that the constraint on the combination formula of the resin which generates an aldehyde may arise, and bringing about lowering of physical properties.

[0024] As packaging of this invention, although you may be a container and a container, it is a film useful when obtaining the bag for a package with high hold workability etc., and a sheet in many cases, especially is a film in many cases. Such a film may have the laminated structure of not only monolayer structure but two or more polymer layers and at least one polymer layer, and base material layers (for example, porosity base materials, such as metallic foils, such as cellulose type films, such as cellophane, and aluminium foil, and paper etc.). In the case of the film which has a laminated structure, the concentration of the scavenger (B) of an inside layer is good also as about 1 to 5 times of said range, for example. Especially film thickness etc. is not restricted but can be suitably chosen by the mechanical strength, flexibility, etc. The thickness of a film can be preferably chosen from the range of about 0.01-0.1mm 0.001-0.2mm, for example. On the occasion of said thermoplastics

(A) and shaping of the resin constituent containing a trap agent (B), approaches, such as the shaping approach of common use, for example, extrusion molding, entrainment shaping, injection molding, a vacuum forming, compression molding, and foaming, can be used according to the class of resin, the target gestalt, etc. On the occasion of film shaping, the shaping approach of common use, such as extrusion molding by the T die, multilayer extrusion shaping, and inflation molding, can be used, corresponding to the layer system of a film. In a laminated film, you may manufacture by carrying out the laminating of a polymer layer or a base material layer, and the polymer layer by dry laminate etc.

[0025] Since packaging of this invention has aldehyde trap ability, even if it is in the condition that the temperature immediately after pelletizing or shaping is high and holds the resin which generates an aldehyde in said packaging, it can reduce the concentration of the aldehyde in packing. Therefore, packaging of this invention is useful although the resin which generates an aldehyde is held. Said packaging can be used as the bag or container for holding the bag for holding polyoxymethylene system resin Plastic solids, such as components for cosmetics, such as bags (a resin independent bag, paper lamination bag, etc.) for holding for example, a polyoxymethylene system resin pellet or a container, a spray nozzle, and a lip stick mechanism element, and a bottle, or a container, automobile sheet covering material and its covering film, and an electric product.

[0026]

[Effect of the Invention] Since the thermoplastics constituent containing a specific compound is used for packaging of this invention, it can reduce remarkably the amount of the aldehyde generated by the pyrolysis of resin etc. within sealing packing. Moreover, even if the content of said specific compound is little, said packaging continues at a long period of time, and can control an aldehyde smell. Furthermore, if packaging of this invention is used, even if the temperature of the resin pellet which generates an aldehyde, or its Plastic solid is high, the aldehyde smell at the time of opening can be remarkably controlled only by holding in packaging.

[0027]

[Example] Although this invention is explained more below at a detail based on an example and the example of a comparison, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the following preparation approaches and the assessment approach prepared and estimated the test piece shown in the example and the example of a comparison.

[0028] (1) Pellet preparation twin screw extruder TEX-30 (Japan Steel Works, Ltd. make) of thermoplastics and hydrazide was used, to the commercial following thermoplastics, the following hydrazide was blended and kneaded at a predetermined rate, and the thermoplastics constituent pellet was obtained. According to the class of resin, from the melting point or softening temperature of resin, the cylinder temperature was set up more highly [10-30 degree-C], and the conditions of extrusion performed it by screw-speed 100rpm and discharge quantity 5 kg/Hr.

[0029] [Thermoplastics]

a-1: Polyethylene resin (Mitsui petrochemical company make, Myra Son 401)

a-2: Polypropylene resin (yes Mitsui petrochemical company make, pole J200)

a-3: Polyamide resin (polyamide 66)

a-4: Polyurethane resin (the Nippon Miractoran Co., Ltd. make, Miractoran P480MSUD)

a-5: Polybutyrene terephthalate resin (the Polyplastics make, Jura NEKKUSU 600FP)

a-6: Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS plastics) (die cel chemistry company make, a cevian DP 611)

[Hydrazides] (the Otsuka chemistry company make)

b-1: adipic-acid dihydrazide — b-2 sebacic-acid dihydrazide b-3 isophthalic acid dihydrazide b-4 — the T die (width of face of 150mm) was set to the acrylamide-acrylic hydrazide copolymer (2) film shaping PURASUTO mill extruder (D=20mm, Product made from an Oriental energy machine), and film shaping of the above-mentioned thermoplastics constituent was carried out. According to the class of resin, from the melting point or softening temperature of resin, the cylinder temperature was set up more highly [10-30 degree-C], and the process condition performed it at screw-speed 50rpm, discharge quantity 2 kg/Hr, and the chilled roll temperature of 60 degrees C.

[0030] (3) After having made 20 cylindrical Plastic solids (2x2x50mm) of polyoxymethylene, and the thermoplastics film (100x50x0.1mm) containing hydrazide live together in a container with an assessment approach capacity [of formaldehyde ullage] of 100ml, sealing in it and leaving it at 60 degrees C in it for 24 hours, extent of a hook and a formaldehyde smell was ranked as the following five steps, and the smell of the ambient atmosphere in an after [unstopping] container was evaluated.

[0031]

A: B: without a formaldehyde smell — a pole — C: which has a stimulus of a formaldehyde smell slightly — D:

which has a stimulus of a formaldehyde smell slightly — E: with a little stimuli of a formaldehyde smell — extent of the exudation of the hydrazide after film shaping and from a film front face by (4) thermoplastics constituent which has a stimulus of a formaldehyde smell considerably was viewed, and extent of exudation was ranked as the following five steps, and was evaluated.

[0032]

A: B: which does not exude at all — a pole — C: which exudes slightly — D: which exudes slightly — E: which exudes for a while — one to example 8 container which exudes considerably — the Plastic solid of polyoxymethylene. After having made the various thermoplastics films containing hydrazide live together, sealing and leaving it at a rate shown in a table 1 and a table 2, extent of the formaldehyde smell of the ambient atmosphere in an after [unstopping] container and extent of exudation of the hydrazide from a thermoplastics film front face were evaluated. A result is shown in a table 1 and a table 2.

[0033] When only the Plastic solid of polyoxymethylene is put into one to example of comparison 3 container, or when extent of the formaldehyde smell at the time of making the Plastic solid of polyoxymethylene and the thermoplastics film which does not contain hydrazide live together in a container, and extent of exudation of the hydrazide were evaluated, the result shown in a table 2 was obtained.

[0034]

[A table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
熱可塑性樹脂							
種類	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2
重量 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100
ヒドラジド							
種類	b-1	b-1	b-1	b-2	b-3	b-4	b-1
重量 (重量部)	0.1	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5
ホルムアルデヒド臭の程度	B	A	A	A	A	A	A
ヒドラジドの滲出の程度	A	A	B	A	A	A	A

[0035]

[A table 2]

表 2

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱可塑性樹脂							
種類	a-3	a-4	a-5	a-6		a-1	a-4
重量 (重量部)	100	100	100	100		100	100
ヒドラジド							
種類	b-1	b-1	b-1	b-1			
重量 (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5			
ホルムアルデヒド臭の程度	A	A	A	A	E	E	D
ヒドラジドの滲出の程度	A	A	A	A			

Compared with the example of a comparison, there is few extent of exudation of the way of an example of a formaldehyde smell and hydrazide than a table 1 and a table 2.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36524

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18			C 0 8 J 5/18	
B 6 5 D 65/40			B 6 5 D 65/40	A
C 0 8 K 5/24	K B C		C 0 8 K 5/24	K B C
C 0 8 L 23/00	K E Y		C 0 8 L 23/00	K E Y
25/00	K F Z		25/00	K F Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-200338

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月30日

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 発明者 杉山 訓之

静岡県富士市森島344-7

(74) 代理人 弁理士 鍛田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 梱包材及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 梱包内の樹脂より生成するアルデヒドをトラップし、開封時の刺激臭を低減できる梱包材を得る。

【解決手段】 アルデヒドを生成する樹脂を梱包するための梱包材を、(A) 熱可塑性樹脂と、(B) ヒドラジノ基又はヒドラゾン基を有する化合物とを含む樹脂組成物で形成する。アルデヒドを生成する樹脂には、例えば、ポリオキシメチレン系樹脂、フェノール樹脂、アミノアルデヒド系樹脂などが含まれる。樹脂(A)には、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂などが含まれる。化合物(B)には、アルキルヒドラジン類、アリールヒドラジン類、ヒドラジド類、ヒドラゾン類などが含まれる。化合物(B)の使用量は、ヒドラジノ基又はヒドラゾン基1個当たりの重量に換算して、樹脂(A)100重量部に対して、0.005~2.5重量部である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルデヒドを生成する樹脂を梱包するための梱包材であって、(A)熱可塑性樹脂と、(B)ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物とを含む熱可塑性樹脂組成物で形成された梱包材。

【請求項2】 アルデヒドを生成する樹脂が、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、アミノアルデヒド系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項1記載の梱包材。

【請求項3】 アルデヒドを生成する樹脂が熱可塑性樹脂である請求項1記載の梱包材。

【請求項4】 熱可塑性樹脂(A)がフィルム成形能を有する樹脂である請求項1記載の梱包材。

【請求項5】 熱可塑性樹脂(A)が、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂から選択された少なくとも一種である請求項1又は4記載の梱包材。

【請求項6】 化合物(B)が、アルキルヒドラジン類、アリールヒドラジン類、ヒドラジド類、ヒドラゾン類から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の梱包材。

【請求項7】 化合物(B)の含有量が、ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基1個当たりの重量に換算して、熱可塑性樹脂(A)100重量部に対して、0.005~2.5重量部である請求項1記載の梱包材。

【請求項8】 アルデヒドを生成する樹脂ベレット又はその成形体を梱包材に収容する、請求項1記載の梱包材の使用法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、梱包材及びその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒド、又はその環状オリゴマーであるトリオキサン、若しくはトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールなどを重合することにより得られる樹脂で、優れた機械的性質(例えば、引張り強さ、耐クリープ性など)、耐摩耗性、耐疲労性、耐溶剤性などを有するエンジニアリング・プラスチックとして広く利用されている。しかし、ポリオキシメチレン樹脂は熱、光、酸素などにより劣化、解重合、分解し、刺激臭のあるホルムアルデヒドガスを生成するおそれがある。このガスは、作業員に悪影響を及ぼすだけでなく、成形品の特性を低下させるなどの問題があり、ホルムアルデヒドガスの抑制が望まれている。

【0003】従来、ポリオキシメチレン樹脂の熱分解(解重合)によるホルムアルデヒドの生成を抑制する試みが数多く行われ、例えば、樹脂の末端基のエステル化

による安定化处理、酸化防止剤及びその他の熱安定剤の添加などが行われている。特開平4-345648号公報には、ポリオキシメチレン樹脂にヒドラジド化合物を配合し、樹脂より生成するアルデヒドを抑制する方法が提案されている。しかし、混練機での混練工程や各種成形機での成形工程における微少の分解は避けがたく、ポリオキシメチレン樹脂ベレット又はその成形品は、その温度が下がり固化するまでの間に微量のホルムアルデヒドガスを生成させている。そのため、十分に冷却されず未だ温度が高い状態で、多数の前記樹脂ベレット又はその成形品を容器に詰めてしまうと、容器内にホルムアルデヒドが充満し、開封時に作業員に刺激臭を与える。そのため、容器に通気孔を形成するなどの処置が取られたが、その処置は煩雑であり経費が増大するとともに容器強度を低下させる。また、容器に通気孔を形成すると、容器の防水性などを損なうため、ホルムアルデヒドを生成する樹脂の保管、輸送方法が制約される。このようなことは、例えば、ポリオキシメチレン樹脂ベレット又はその成形品を高温になる船槽へ積み込んで船舶などで輸送したり、高温下で保管する場合にも生じるおそれがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、樹脂より生成するアルデヒドを有効に除去できる梱包材およびその使用方法を提供することにある。本発明の他の目的は、密閉袋又は容器内のアルデヒド濃度を低減し、開封時の刺激臭を抑制できる梱包材およびその使用方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、アルデヒドを生成する樹脂を梱包するための梱包材として、アルデヒドトラップ能を有する化合物を含有している樹脂組成物を用いると、梱包内のアルデヒド臭を低減できることを見だし、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明の梱包材は、(A)熱可塑性樹脂と、(B)ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物とを含む熱可塑性樹脂組成物で形成された梱包材である。アルデヒドを生成する樹脂には、例えば、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、アミノアルデヒド系樹脂などが含まれる。熱可塑性樹脂(A)には、例えば、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂などが含まれる。ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物(B)には、例えば、アルキルヒドラジン類、アリールヒドラジン類、ヒドラジド類、ヒドラゾン類などが含まれる。また、本発明は、アルデヒドを生成する樹脂を梱包材に収容する、梱包材の使用法にも関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の梱包材の構成成分について詳細に説明する。

【0008】〔アルデヒドを生成する樹脂〕アルデヒドを生成する樹脂には、熱、光、酸素、酸やアルカリ、水などの作用によりアルデヒドを生成する樹脂、例えば、ホルムアルデヒド（ホルマリン）、アセトアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド、ベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒドを原料とする樹脂が含まれる。このような樹脂として、例えば、熱可塑性樹脂〔例えば、ポリオキシメチレンホモポリマー又はコポリマーなどのポリオキシメチレン系樹脂、ポリビニルアセタール（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなど）など〕、熱硬化性樹脂〔例えば、フェノール樹脂（例えば、ノボラック型、レゾール型フェノール樹脂など）、アミノアルデヒド系樹脂（例えば、ユリア樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂など）など〕が挙げられる。これらの樹脂のうち、熱可塑性樹脂、特に、ポリオキシメチレン系樹脂などは、加熱溶融によるベレット化や成形などに供し、生産性を高めるため、温度が高い状態で梱包する必要がある。しかし、前記のように、樹脂ベレットや成形品の温度が高い状態で梱包すると、アルデヒドの生成が問題となる。そのため、本発明の梱包材は、熱可塑性樹脂、特にポリオキシメチレン系樹脂に好適に適用される。前記アルデヒドを生成する樹脂は、一種又は二種以上組合わせて用いられていてもよく、また、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、充填剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【0009】ポリオキシメチレン系樹脂はオキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を構成単位として含む高分子化合物であり、例えば、ホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソランなどの環状エーテルの重合により生成する。ポリオキシメチレン系樹脂には、ポリオキシメチレンホモポリマーおよびポリオキシメチレン共重合体が含まれる。ポリオキシメチレン共重合体は、オキシメチレン基以外に、炭素数2～6程度、好ましくは炭素数2～4程度のオキシアルキレン単位（例えば、オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など）を構成単位として含んでいる場合が多い。ポリオキシメチレン系樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのカルボン酸とのエステル化などにより安定化処理されていてもよい。

【0010】〔（A）熱可塑性樹脂〕前記アルデヒドを生成する樹脂を梱包するための梱包材は、熱可塑性樹脂（A）と、ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物（B）とで構成されている。熱可塑性樹脂（A）は、成形性、特にフィルム成形能を有する樹脂が好ましい。

このような樹脂には、例えば、オレフィン系樹脂、ハロゲン含有ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、セロハンなどのセルロース系、エラストマー、天然ゴム、塩酸ゴムやこれらのポリマーの構成成分を構成単位として含む共重合体などが挙げられる。熱可塑性樹脂（A）は、フィルム成形能を有すれば、直鎖状のみならず分岐鎖構造、架橋構造を有していてもよく、また重合度、分岐度、架橋度、共重合の形態（例えば、ランダム、ブロック、グラフトなど）および共重組成割合などは特に制限されない。

【0011】より具体的には、前記熱可塑性樹脂（A）のうちオレフィン系樹脂には、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独又は共重合体〔例えば、ポリエチレン（低密度、中密度、高密度、直鎖状低密度ポリエチレン）、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ（3-メチルブテン-1）、ポリ（4-メチルペンテン-1）、エチレン-プロピレン共重合体など〕；前記 α -オレフィンと他の共重合性単量体（例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル系単量体など）との共重合体又はその誘導体（例えば、エチレン-塩化ビニル共重合体、プロピレン-塩化ビニル共重合体、塩素化プロピレン-塩化ビニル共重合体などのオレフィン-ハロゲン含有ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体など）；ハロゲン含有オレフィン樹脂（例えば、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレンなど）などが含まれる。

【0012】ハロゲン含有ビニル系樹脂には、例えば、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ビニル単量体の単独又は共重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体など）；ハロゲン含有ビニル単量体と他の共重合性単量体（例えば、酢酸ビニル、ブタジエン、イソブレン、スチレン系単量体、アクリル系単量体、無水マレイン酸など）との共重合体〔例えば、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体などのハロゲン含有ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-スチレン-（メタ）アクリロニトリル共重合体などのハロゲン含有ビニル-スチレン-アクリル系共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイ

ン酸共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などのハロゲン含有ビニル-アクリル系共重合体；塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体など]などが含まれる。

【0013】スチレン系樹脂には、例えば、芳香族ビニル単量体(スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど)の単独又は共重合体(例えば、ポリスチレンなど)；芳香族ビニル単量体と他の共重合性単量体

[(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステルなどのアクリル系単量体、無水マレイン酸など]との共重合体[例えば、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体などのアクリル系単量体-スチレン共重合体など]；ゴム変性スチレン系共重合体[例えば、スチレンとエラストマー(例えば、ブタジエンゴム、アクリルゴム)又はマレイン酸との共重合体(例えば、ブタジエン-スチレン共重合体(BS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、(メタ)アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体などのアクリル系単量体-ブタジエン-スチレン共重合体など)など]などが含まれる。

【0014】エステル系樹脂には、例えば、ポリ C_{2-10} アルキレンテレフタレート(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリ C_{2-10} アルキレンナフタレート(例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなど)、 C_{2-10} アルキレンテレフタレート又は C_{2-10} アルキレンナフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル系共重合体、ポリアリレートおよびポリエステルエラストマーなどが含まれる。アミド系樹脂には、例えば、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド46、ポリアミド610、ポリアミド612などのポリアミド、ポリアミドエラストマーなどが含まれる。ウレタン系樹脂には、例えば、ポリウレタン、ポリウレタンエラストマーなどが含まれる。アクリル系樹脂には、例えば、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(例えば、メチルメタクリレート、ポリアクリル酸エチルなどのポリ(メタ)アクリル酸 C_{1-10} アルキルエステル)などが含まれ、ポリエーテルには、例えば、ポリ C_{2-10} アルキレンオキサイド(例えば、ポリエチレンオキサイドなど)、ポリフェニレンエーテルなどが含まれる。

【0015】好ましい熱可塑性樹脂(A)には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニルなどのハロゲン含有ビニル系樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)などのスチレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのエ

ミド11、ポリアミド12などのアミド系樹脂、ポリウレタンなどのウレタン系樹脂などが含まれる。

【0016】これらの熱可塑性樹脂(A)は、一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。また、熱可塑性樹脂は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤などの安定剤、可塑剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、滑剤、難燃剤、充填剤、発泡剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【0017】[(B)ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物]ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物(B)を含有している熱可塑性樹脂組成物で形成された梱包材を用いて、アルデヒドを生成する樹脂を梱包すると、密閉環境下、梱包内で樹脂がアルデヒドを生成しても、前記化合物(B)(以下、単に捕捉剤と称する場合がある)がアルデヒドをトラップするためか、開封時のアルデヒド臭を著しく低減できる。ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物(B)には、例えば、ヒドラジン又はその誘導体[例えば、アルキルヒドラジン類(例えば、メチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジンなどの C_{1-10} アルキルヒドラジン)、アリールヒドラジン類(例えば、ヒドラジノベンゼン、ヒドラジノトルエンなどの C_{6-11} アリールヒドラジン)、ヒドラジノカルボン酸類(例えば、カルバジン酸、ヒドラジノ酢酸、 α -ヒドラジノプロピオン酸、 α -ヒドラジノイソ酪酸、ヒドラジノ安息香酸など)、ヒドラジド類、ヒドラゾン類など]が含まれる。アルキルヒドラジンは、例えば、ヒドラジンとヨウ化アルキルとの反応などにより生成する。アリールヒドラジンは、例えば、芳香族炭化水素のジアゾニウム塩を塩化スズと塩酸などで還元して得られる。ヒドラジノカルボン酸類は、例えば、イソニトロアミノカルボン酸をナトリウムアマルガムなどで還元して得られる。

【0018】ヒドラジド類には、例えば、モノカルボン酸モノヒドラジド類、ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド類などが含まれる。モノカルボン酸モノヒドラジド類には、例えば、酢酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジドなどの C_{2-11} 脂肪族モノカルボン酸モノヒドラジド、安息香酸ヒドラジドなどの C_{7-11} 芳香族モノカルボン酸モノヒドラジドなどが含まれる。ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド類には、例えば、シュウ酸モノ又はジヒドラジド、マロン酸モノ又はジヒドラジド、コハク酸モノ又はジヒドラジド、グルタル酸モノ又はジヒドラジド、アジピン酸モノ又はジヒドラジド、ベンタメチレンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、スベリン酸モノ又はジヒドラジド、セバシン酸モノ又はジヒドラジド、ドデカン二酸モノ又はジヒドラジド、テトラデカンジオイック酸モノ又はジヒドラジド、オキサジギ草酸モノ又はジヒドラジド、ダイマー酸モノ又はジヒドラジドなどの C_{2-11} 飽和脂肪族ポリカルボン

酸モノ又はポリヒドラジド（好ましくは C_{2-11} 脂肪族ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド）；マレイン酸モノ又はジヒドラジド、フマル酸モノ又はジヒドラジド、イタコン酸モノ又はジヒドラジドなどの不飽和脂肪族ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド；フタル酸モノ又はジヒドラジド、イソフタル酸モノ又はジヒドラジド、テレフタル酸モノ又はジヒドラジド、クロロヘキシルジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、ナフタリンジカルボン酸モノ又はジヒドラジドなどの C_{8-11} 芳香族ポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド、ポリ（メタ）アクリル酸ヒドラジド、（メタ）アクリル酸ヒドラジド単位を有する共重合体【例えば、（メタ）アクリルアミド（メタ）アクリル酸ヒドラジド共重合体など】などが含まれる。ヒドラジド類は、例えば、モノ又はポリカルボン酸若しくはその誘導体（例えば、 C_{1-14} アルキルエステル、酸ハライド、酸無水物など）とヒドラジンとの反応、ポリ（メタ）アクリル酸又はその誘導体（例えば、ポリアクリル酸エステルなど）とヒドラジンとの反応により生成する。またヒドラジド類には炭酸とヒドラジンとの反応により生成するカーボジヒドラジドなども含まれる。

【0019】ヒドラゾン類には、例えば、フェニルヒドラゾン、2, 4-ジニトロヒドラゾンなどのアルデヒドヒドラゾン；アセトンヒドラゾン、ベンゾフェノンヒドラゾンなどのケトンヒドラゾンなどが含まれる。ヒドラゾン類は、例えば、カルボニウム化合物（例えば、アルデヒド類、ケトン類）とヒドラジンとの反応により生成する。

【0020】これらのヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物（B）は、塩（例えば、ヒドラジンニスルホン酸カリウム塩など）であってもよく、又は水和物（例えば、ヒドラジン-水和物など）であってもよい。好ましい化合物（B）には、ヒドラジド類、例えば、 C_{2-11} 脂肪族モノカルボン酸モノヒドラジド、 C_{7-11} 芳香族モノカルボン酸モノヒドラジド、 C_{2-11} 飽和脂肪族ポリカルボン酸ポリヒドラジド、 C_{8-11} 芳香族ポリカルボン酸ポリヒドラジドなどが含まれ、特に、 C_{7-11} 飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド類、 C_{8-11} 芳香族ジカルボン酸ジヒドラジド類が好ましい。前記捕捉剤（B）は一種又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0021】前記捕捉剤（B）の含有量は、少量であっても、梱包内で生成したアルデヒドの量を低減できる。捕捉剤の含有量は、例えば、ヒドラジノ基又はヒドラゾノ基1個当たりの重量に換算して、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、0.005～2.5重量部、好ましくは0.025～1.5重量部、さらに好ましくは0.04～1.25重量部程度の範囲から選択できる。例えば、分子中に2個のヒドラジノ基又はヒドラゾノ基を有する化合物の場合では、熱可塑性樹脂（A）100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.

05～3重量部程度、さらに好ましくは0.08～2.5重量部程度の範囲から選択できる。捕捉剤（B）の含有量が、少ないと、梱包内で生成したアルデヒドの量を低減するのは困難であり、多過ぎると、捕捉剤の渗出（ブリーディング）や表面剥離などが生じる場合がある。

【0022】前記熱可塑性樹脂（A）と、捕捉剤（B）とを含む樹脂組成物は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている慣用の設備と方法により容易に調製できる。このような調製方法として、例えば、樹脂組成物の各成分を混合した後、押出機により混練押出してペレットを調製し成形する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合し成形して成形後に目的組成の成形品を得る方法、または成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法などが挙げられる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

【0023】本発明の特色は、捕捉剤（B）を梱包材に含有していることである。そのため、アルデヒドを生成する樹脂の配合処方上の制約が生じるおそれがなく、また物性の低下をもたらすおそれもない。

【0024】本発明の梱包材としては、容器やコンテナであってもよいが、収容作業性などの高い包装用袋を得る上で有用なフィルムやシートである場合が多く、特にフィルムである場合が多い。このようなフィルムは、単層構造のみならず、複数のポリマー層、少なくとも1つのポリマー層と基材層（例えば、セロハンなどのセルロース系フィルム、アルミニウム箔などの金属箔、紙などの多孔質基材など）との積層構造を有していてもよい。積層構造を有するフィルムの場合、内側層の捕捉剤

（B）の濃度は、例えば、前記範囲の1～5倍程度としてもよい。フィルム厚さなどは特に制限されず、機械的強度、可撓性などにより適当に選択できる。フィルムの厚さは、例えば、0.001～0.2mm、好ましくは0.01～0.1mm程度の範囲から選択できる。前記熱可塑性樹脂（A）と捕捉剤（B）とを含む樹脂組成物の成形に際しては、樹脂の種類や目的の形態などに応じて、慣用の成形方法、例えば、押出成形、吹き込み成形、射出成形、真空成形、圧縮成形、発泡成形などの方法を用いることができる。フィルム成形に際しては、フィルムの層構造に応じて、例えば、Tダイによる押出成形、多層押出成形、インフレーション成形などの慣用の成形方法を用いることができる。積層フィルムでは、ポリマー層又は基材層とポリマー層とをドライラミネートなどにより積層することにより製造してもよい。

【0025】本発明の梱包材は、アルデヒドトラップ能を有するため、アルデヒドを生成する樹脂をペレット化又は成形直後の温度が高い状態で、前記梱包材に収容しても、梱包内のアルデヒドの濃度を低減できる。そのた

10

20

30

40

50

め、本発明の梱包材は、アルデヒドを生成する樹脂を収容するのに有用である。前記梱包材は、例えば、ポリオキシメチレン系樹脂ベレットを収容するための袋（樹脂単独袋、紙ラミネート袋など）又は容器、スプレーノズル、口紅機構部品などの化粧品用部品、ボトルなどのポリオキシメチレン系樹脂成形体を収容するための袋又は容器、自動車シート被覆材及びそのカバーフィルム、電気製品を収容するための袋又は容器として使用できる。

【0026】

【発明の効果】本発明の梱包材は、特定の化合物を含有している熱可塑性樹脂組成物を用いているため、密閉梱包内で、樹脂の熱分解などにより生成したアルデヒドの量を著しく低減できる。また、前記特定の化合物の含有量は、少量であっても、前記梱包材は長期間に亘ってアルデヒド臭を抑制できる。さらに、本発明の梱包材を用いると、アルデヒドを生成する樹脂ベレット又はその成形体の温度が高くても、梱包材に収容するだけで開封時のアルデヒド臭を著しく抑制できる。

【0027】

【実施例】以下に、実施例及び比較例に基づいて、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例に示した試験片は以下の調製方法及び評価方法により調製及び評価した。

【0028】（1）熱可塑性樹脂とヒドラジドとのベレット調製

二軸押出機TEX-30（日本製鋼所（株）製）を用いて市販の下記熱可塑性樹脂に下記ヒドラジドを所定の割合で配合・混練し、熱可塑性樹脂組成物ベレットを得た。押出の条件は樹脂の種類に応じて、シリンダー温度を樹脂の融点又は軟化点より10～30℃高めに設定し、スクリュウ回転数100rpm、吐出量5kg/Hrで行った。

【0029】〔熱可塑性樹脂〕

a-1：ポリエチレン樹脂（三井石油化学社製、ミラソン401）

a-2：ポリプロピレン樹脂（三井石油化学社製、ハイボールJ200）

a-3：ポリアミド樹脂（ポリアミド66）

a-4：ポリウレタン樹脂（日本ミラクトラン社製、ミラクトランP480MSUD）

a-5：ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリブラスチックス社製、ジュラネックス600FP）

a-6：アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）（ダイセル化学社製、セビアンDP611）

〔ヒドラジド類〕（大塚化学社製）

b-1：アジピン酸ジヒドラジド

b-2：セバシン酸ジヒドラジド

b-3：イソフタル酸ジヒドラジド

b-4：アクリルアミド-アクリルヒドラジド共重合体

（2）フィルム成形

ブラストミル押出機（D=20mm、東洋精機（株）製）にTダイ（幅150mm）をセットし、上記熱可塑性樹脂組成物をフィルム成形した。成形条件は樹脂の種類に応じて、シリンダー温度を樹脂の融点又は軟化点より10～30℃高めに設定し、スクリュウ回転数50rpm、吐出量2kg/Hr、チルロール温度60℃で行った。

【0030】（3）ホルムアルデヒド残存量の評価方法
容量100mlの容器に、ポリオキシメチレンの棒状成形体（2×2×50mm）20本と、ヒドラジドを含有している熱可塑性樹脂フィルム（100×50×0.1mm）とを共存させて、密栓し、60℃で24時間放置した後、開栓後容器内の雰囲気臭の臭いをかぎ、ホルムアルデヒド臭の程度を以下の5段階にランク付けして評価した。

【0031】

A：全くホルムアルデヒド臭がない

B：極僅かにホルムアルデヒド臭の刺激がある

C：僅かにホルムアルデヒド臭の刺激がある

D：少しホルムアルデヒド臭の刺激がある

E：かなりホルムアルデヒド臭の刺激がある

（4）熱可塑性樹脂組成物をフィルム成形後、フィルム表面からのヒドラジドの滲出の程度を目視し、滲出の程度を以下の5段階にランク付けして評価した。

【0032】

A：全く滲出しない

B：極僅かに滲出する

C：僅かに滲出する

D：少し滲出する

E：かなり滲出する

実施例1～8

容器に、ポリオキシメチレンの成形体と、表1および表2に示す割合でヒドラジドを含有している各種熱可塑性樹脂フィルムとを共存させて、密栓し、放置した後、開栓後容器内の雰囲気臭のホルムアルデヒド臭の程度、および、熱可塑性樹脂フィルム表面からのヒドラジドの滲出の程度を評価した。表1および表2に結果を示す。

【0033】比較例1～3

容器にポリオキシメチレンの成形体のみを入れた場合、または、容器にポリオキシメチレンの成形体とヒドラジドを含有していない熱可塑性樹脂フィルムとを共存させた場合のホルムアルデヒド臭の程度及びヒドラジドの滲出の程度を評価したところ表2に示す結果を得た。

【0034】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
熱可塑性樹脂							
種類	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-2
重量 (重量部)	100	100	100	100	100	100	100
ヒドラジド							
種類	b-1	b-1	b-1	b-2	b-3	b-4	b-1
重量 (重量部)	0.1	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5
ホルムアルデヒド臭の程度	B	A	A	A	A	A	A
ヒドラジドの滲出の程度	A	A	B	A	A	A	A

【0035】

* * 【表 2】

表 2

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱可塑性樹脂							
種類	a-3	a-4	a-5	a-6		a-1	a-4
重量 (重量部)	100	100	100	100		100	100
ヒドラジド							
種類	b-1	b-1	b-1	b-1			
重量 (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5			
ホルムアルデヒド臭の程度	A	A	A	A	E	E	D
ヒドラジドの滲出の程度	A	A	A	A			

表 1 及び表 2 より、比較例に比べて、実施例のほうがホルムアルデヒド臭及びヒドラジドの滲出の程度が少な ※い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C08L 27/02
29/14
101/00

識別記号

KHH
LHA

庁内整理番号

FI

C08L 27/02
29/14
101/00

技術表示箇所

KHH
LHA

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.